

=> s e3

L1 1 JP10017571/PN

=> d all

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2005 JPO on STN  
AN 1998-017571 JAPIO <<LOGINID::20050517>>  
TI RED COLOR FLUORESCENT MATERIAL AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME  
IN TAMANO MICHIO; ENOKIDA TOSHIO  
PA TOYO INK MFG CO LTD  
PI JP 10017571 A 19980120 Heisei  
AI JP 1996-170812 (JP08170812 Heisei) 19960701  
PRAI JP 1996-170812 19960701  
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1998  
IC ICM C07F005-00  
ICS C09D005-22; C09D011-00; C09K011-06  
AB PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material represented by a specific formula, soluble in organic solvents, having excellent heat resistance and light resistance, colorless under ordinary light, emitting red color light on the irradiation of UV light and useful for concealed ink materials, etc.  
SOLUTION: The material of the formula [X is methyl, furan ring; Y is (n-C<SB>4</SB>H<SB>9</SB>)<SB>4</SB>N<SP>+</SP>, (H<SB>2</SB>O)<SB>n</SB>; (n) is 0-2]. The material comprises is obtained e.g. by reacting 4,4,4-trifluoro-1-(2-furanyl)-1,3-butanedione compound or a 4,4,4-trifluoro-1-(2-methyl)-1,3-butanedione compound with europium perchlorate in the presence of sodium hydroxide in acetone, etc.  
COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17571

(43) 公開日 平成10年(1998) 1 月20日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C07F 5/00

C07F 5/00

D

C09D 5/22

PQU

C09D 5/22

PQU

11/00

PSY

11/00

PSY

C09K 11/06

C09K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-170812

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月 1 日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

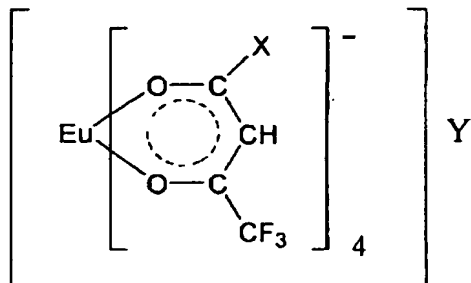
(54) 【発明の名称】 赤色蛍光材料及びそれを含有する組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 紫外線照射により 6 0 0 ~ 6 5 0 nm の赤色光を発する蛍光材料、およびそれとインキバインダーからなるインキ組成物、塗料バインダー用樹脂を含有する塗料組成物、樹脂からなるマスターバッチを含むプラスチック成形物を提供する。

【解決手段】 一般式 1 の蛍光材料、もしくは該蛍光材料を含有したインキ組成物、塗料組成物、プラスチック成形物。センサー読み取り機能を有する隠し文字やセキュリティーに関する印刷等に利用できる。

$(H_9)_4 N^+$ 、または  $(H_2 O)_n$  を、 $n$  は 0 ~ 2 の整数を表す。]



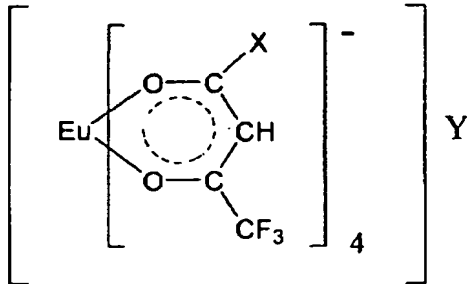
[Xはメチル基もしくは、フラン環基を、Yは (n-C

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で示される赤色蛍光材料。

一般式〔1〕

〔化1〕



〔式中、Xはメチル基もしくは、フラン環基を、Yは(n-C, H, ), N', または(H, O)。を、nは0~2の整数を表す。〕

【請求項2】請求項1記載の赤色蛍光材料を含有するインキバインダーからなるインキ組成物。

【請求項3】請求項1記載の赤色蛍光材料を含有する塗料バインダー用樹脂を含有してなる塗料組成物。

【請求項4】請求項1記載の赤色蛍光材料を含有する樹脂からなるプラスチック成形物。

## 【発明の詳細な説明】

本発明は、通常の可視光下では無色であるが、紫外線の照射下では赤色蛍光を持つ新規な化合物に関し、インキ、塗料、プラスチック組成物に使用される赤色蛍光材料に関する。

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光下では無色であり、紫外線の照射下では赤色に発光する印刷物または各種プラスチック成形物、塗料、インキ等に使用される蛍光材料、および該蛍光材料と塗料バインダー用樹脂を含有してなる塗料組成物、インキバインダーからなるインキ組成物である。

【0002】

【従来の技術】発光性の有機化合物は数多くあり、蛍光増白剤やレーザー用色素として利用されてきた。特に、種々の特殊用途で、可視領域では認識しにくい特殊な光により可視化したりセンサーで読み取り可能にするインキや塗料等の開発が行われている。従来このような用途には、蛍光増白剤のように紫色に発光する物が用いられていた。蛍光増白剤は、水性の染料であるため記録物の耐水性が劣る欠点があった。また、蛍光増白剤は紙や繊維等に広く用いられているため、それらの発光と区別がつけにくいという欠点もあった。また、蛍光染料を樹脂で粒子化した蛍光顔料は、蛍光染料を樹脂等と混合したものであり、有機溶媒に溶解して染料のように使用できるが、可視領域にも吸収を有しており、蛍光を当てなくても表示物を目視で確認可能であり、いわゆる隠し

インキの材料としては用いることができなかった。

【0003】

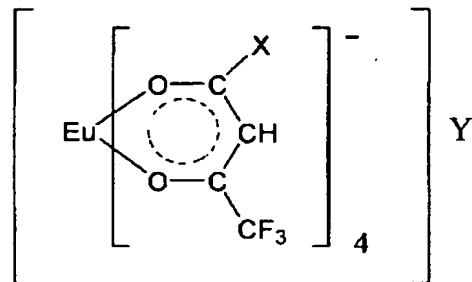
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、紫外線を照射すると赤色に発光する耐熱性、耐溶剤性および耐光性に優れた蛍光材料および該蛍光材料とインキバインダーからなるインキ組成物、塗料バインダー用樹脂を含有する塗料組成物、樹脂とからなるマスターバッチを含むプラスチック成形物を提供することを目的とする。

【0004】

10 【課題を解決するための手段】本発明は下記一般式〔1〕で示される赤色蛍光材料である。

一般式〔1〕

〔化2〕



〔式中、Xはメチル基もしくは、フラン環基を、Yは(n-C, H, ), N', または(H, O)。を、nは0~2の整数を表す。〕

【0005】さらに本発明は、上記の赤色蛍光材料を含有するインキバインダーからなるインキ組成物である。

【0006】さらに本発明は、上記の赤色蛍光材料を含有する塗料バインダー用樹脂を含有してなる塗料組成物である。

【0007】さらに本発明は、上記の赤色蛍光材料を含有する樹脂からなるプラスチック成形物である。

【0008】

## 【発明の実施の形態】

【0009】本発明における一般式〔1〕で示される化合物は、紫外線にて600~650nm、特に620nm付近に蛍光発光を有するものである。また、紫外線を照射しないときは、着色していないので識別が容易ではなく、隠しインキの材料として有用である。

40 【0010】本発明の一般式〔1〕で示される化合物の合成方法の一例を以下に示す。

【0011】本蛍光材料は、4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-フラニル)-1, 3-ブタンジオン化合物、あるいは4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-メチル)-1, 3-ブタンジオン化合物と過塩素酸ユーロピウムとを水酸化ナトリウムとともに、アセトン中にて反応させることにより製造される、テトラ-n-ブチルアンモニウム塩または水に対イオンに有するテトラ(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-フラニル)-1, 3-ブタンジオナート)ユーロピウム錯体、あるい

は、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩または水に対イオンに有するテトラ (4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-メチル)-1, 3-ブタンジオナート) ユーロピウム錯体である。水酸化ナトリウムの代わりに、水酸化カリウム、またはアンモニア水等を使用することができる。また、アセトンの代わりにベンゼン、トルエンまたはキシレン等を使用する事が出来る。以上の合成法は限定されるものではない。下記合成例 (a) ~ (d) にて合成法を示す。

【0012】これらの化合物は、いずれも可視光照射時には無色であり、紫外光照射時には赤色に発光する特性を有しており、蛍光強度が大きく耐光性等にも優れる。また、これらの化合物は、単独で用いても良く2種類以上を併用しても良い。これらの化合物は、水に対する溶解性は殆どないが溶媒に対する溶解性を十分有するため、記録物の耐水性も良好であり、隠し文字等の印刷を目的とするインキ組成物、塗料組成物用の蛍光材料として極めて適している。

【0013】本発明の蛍光材料は有機溶剤に可溶であり、インキ、塗料等に配合することができる。用いられる溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、ジメチルスルフォキシド、*N*-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチラクトン、ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤が上げられる。

【0014】本発明のインキ組成物は溶剤の種類、バインダーの使用の有無、種類、使用量等を選択し、粘度、表面張力、電導度、乾燥性等を調節することにより、種々のプリンターや被記録体に適用せしめることができる。インキとしては、オフセット印刷インキ、グラビア印刷インキ、シルクスクリーン等の印刷インキ、インクジェット用インキ、筆記用インキ等に配合することができる。塗料用樹脂およびインキ用樹脂としては、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンアクリレート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルアクリレート等のアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリレート樹脂、塩化ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルホルマール樹脂、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミノイミド樹脂、シリコーン樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンビニルアルコール樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、セロハン、エチルセルロース、ニトロセルロースなどの樹脂等を挙げることができる。蛍光材

料の配合割合は、インキ組成物または塗料組成物の樹脂に対して0.001から50重量%、好ましくは0.1から5重量%である。

【0015】上記組成物中に、本発明の蛍光材料と紫外線吸収剤と共に使用することにより耐光安定性を向上させることができる。紫外線吸収剤は、*o*-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、5-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系、フェニルサルチレート、4-*t*-ブチルフェニルサルチレート等のサルチル酸系、2-エチル-5'-*t*-ブチル-2'-エトキシ-N, N'-ジフェニロキサリamid等のシュウ酸アニリド系、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の超微粒子無機酸化物系などを使用することが出来る。

【0016】本発明の蛍光材料は成形プラスチックに配合することができる。この際、ベース樹脂および金属セッケン、ワックス等の分散剤からなる組成物に、本発明の蛍光材料を高濃度に配合して、押し出し成形してマスターバッチにすることができる。本発明のプラスチック成形物はマスターバッチを含む。成形プラスチック用樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、PVC樹脂、ABS樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、アミノ樹脂等がある。これらの熱可塑性樹脂は、インフレーション成形、カレンダー成形、その他の方法によりプラスチック成形物とする。本発明の蛍光材料はエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等の熱硬化性プラスチックにおいて配合することが出来る。

【0017】本発明の蛍光材料は、ロジン酸石鹸、ステアリン酸石鹸、オレイン酸石鹸、*N*a- $\beta$ -ナフチルメタンジサルファート、*N*a-ラウリルサルフェート、*N*a-ジエチルヘキシルスルフォキシネート、*N*a-ジオクチルスルフォキシネート等の界面活性剤で分散してインキまたは塗料用に使用することができる。

【0018】本発明の記録物は目視による識別しにくいものではあるが、着色剤を用いて記録物を識別し易くすることも可能である。このため、記録液中に蛍光材料と一緒に一般の顔料や染料を用いることができる。染料としては、油性染料、含金属染料、分散染料等が用いられ

る。これらの染料は、無機塩の除去された精製染料が好ましい。

【0019】本発明により製造される記録物は、耐水性が著しく良好であるのでインキ、塗料等に用いられ、書類の隠し文字、記号、ダンボールのマーキング、ナンバリング、バーコード等の認識し難い記録物、セキュリティ機能を有する記録物の分野にて利用することができる。また、蛍光増白剤等の染料によって製造された記録液に比べ耐水性も良好であり、記録物の保存性に優れる特殊な画像を形成することができる。

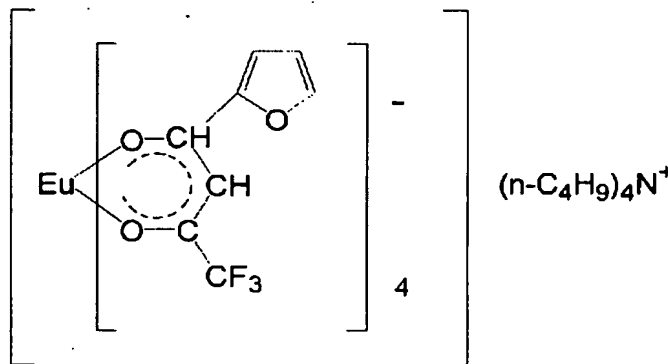
#### 【0020】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0021】合成例1

化合物(a)の合成

酸化ユーロピウム3.6部、水10部中に過塩素酸(60%水溶液)12.8部を加え、室温にて30分攪拌した。この水溶液を4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-フラニル)-1, 3-ブタンジオン16.5部、水酸化ナトリウム3.2部、水5部、アセトン250部の混合液中に室温で滴下し、1時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターでアセトンを除き、生成した黄色のペースト状固体をエタノール50部で溶解し、攪拌下、水300部中に滴下した。析出した白色固体を炉別乾燥し、



#### 【0025】合成例3

化合物(c)の合成

酸化ユーロピウム3.6部、水10部中に過塩素酸(60%水溶液)12.8部を加え、室温にて30分攪拌した。この水溶液を4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-メチル)-1, 3-ブタンジオン16.5部、水酸化ナトリウム3.2部、水5部、アセトン250部の混合液中に室温で滴下し、1時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターでアセトンを除き、生成した黄色のペースト状固体をエタノール50部で溶解し、攪拌下、水300部中に滴下した。析出した白色固体を炉別乾燥し、下記式にて示される化合物(c)を15.5部得た。

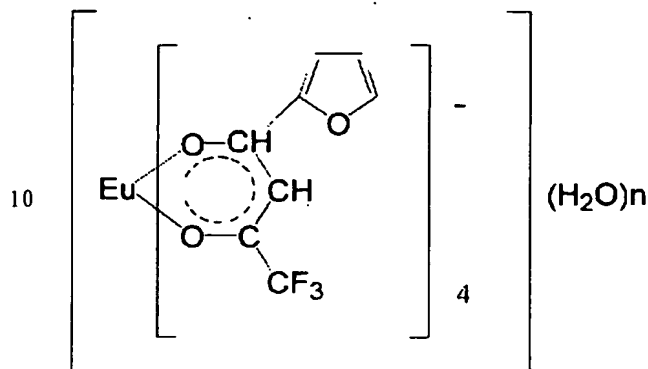
#### 【0026】

【化5】

下記式にて示される化合物(a)を15.5部得た。

【0022】

【化3】



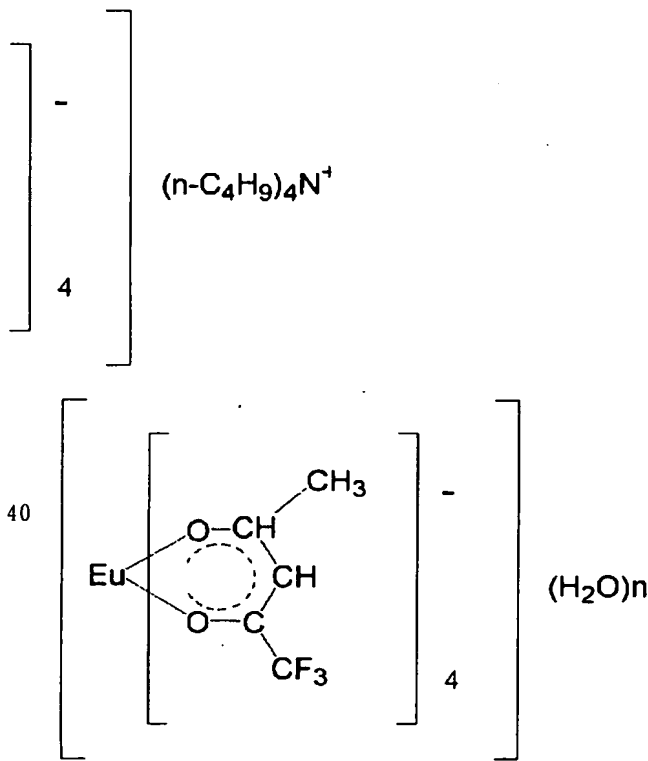
#### 【0023】合成例2

化合物(b)の合成

前記化合物(a)10部をエタノール200部に溶解し、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム6部を加え、室温で1時間攪拌し、その後、水500部を加え、析出した固体を濾別、50℃にて減圧乾燥し、下記式にて示される化合物(b)11.5部を得た。

【0024】

【化4】

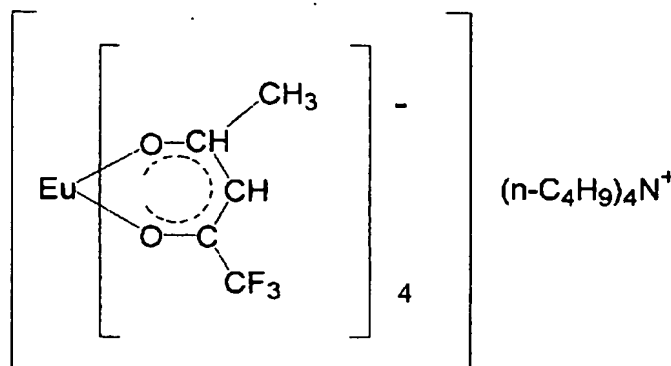


#### 【0027】合成例4

化合物(d)の合成

前記化合物(c)10部をエタノール200部に溶解

し、臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム 6 部を加え、室温で 1 時間攪拌し、その後、水 500 部を加え、析出した固体を濾別、50℃にて減圧乾燥し、下記式にて示



#### 【0029】実施例 1

化合物 (a) を 9 部、水性グラビア用ワニス (スチレンアクリル酸タイプ) 49 部、3mmΦガラスビーズ 150 部を 225ml の Mayo ンズビンに入れ、ペイントコンディショナーで 90 分分散後、追加用ワニス 35 部を加え、さらに 10 分間ペイントコンディショナーで分散し、ガラスビーズを濾別し、蛍光水性グラビアインキを得た。このインキをマニラボード紙に #3 パーコーターで展色した。この塗布紙は通常の光 (蛍光灯) 下では、塗布前の紙と区別できないが、紫外線ランプにより照射すると鮮やかな赤色の発光色を呈した。日本分光社製蛍光光度計 FP-770 を用いて、この塗布紙の発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光蛍光波長は 620 nm、励起極大波長は 310 nm であった。また、本塗布紙をサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせず 100 時間露光後の蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

#### 【0030】実施例 2

化合物 (b) を 3 部、アクリル系ワニス (アクリル酸メチルメタクリレートのキシレン溶液 300 部、メチルエチルケトン 100 部からなる組成物を作成し、平坦なガラス上に塗布した。このガラス板は通常の光 (蛍光灯) 下では、塗布前のガラス板と区別できないが、紫外線ランプにより照射すると、鮮やかな赤色の発光色を呈した。日本分光社製蛍光光度計 FP-770 を用いて、この塗布紙の発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光蛍光波長は 620 nm、励起極大波長は 310 nm であった。また、本塗布紙をサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせず 100 時間露光後の蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

#### 【0031】実施例 3

化合物 (b) を 1 部、ポリビニルブチラール 100 部、キシレン 250 部、メチルエチルケトン 150 部からなるインキ組成物を作成し、無色の紙に展色した。この塗

される化合物 (d) 11.5 部を得た。

【0028】

【化 6】

布紙は通常の光 (蛍光灯) 下では、塗布前の紙と区別できないが、紫外線ランプにより照射すると、鮮やかな赤色の発光色を呈した。日本分光社製蛍光光度計 FP-770 を用いて、この塗布紙の発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光蛍光波長は 620 nm、励起極大波長は 310 nm であった。また、本塗布紙をサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせず 100 時間露光後の蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

#### 【0032】実施例 4

化合物 (d) を 5 部、ロジンフェノール樹脂系オフセット用ワニス 20 部を、フーバー式マーラーで 1000 回転、1501bs、4 回転練肉してインキを調整し、これを小型輪転印刷機 (RI テスター) を用いてアート紙に展色した。この塗布紙は通常の光 (蛍光灯) 下では、塗布前の紙と区別できないが、紫外線ランプにより照射すると、鮮やかな赤色の発光色を呈した。日本分光社製蛍光光度計 FP-770 を用いて、この塗布紙の発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光蛍光波長は 620 nm、励起極大波長は 310 nm であった。また、本塗布紙をサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせず 100 時間露光後の蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

#### 【0033】実施例 5

化合物 (d) 30 部を、ポリエチレン (住友化学工業社製商品名「スミカセン G-808」) 300 部、およびポリエチレンワックス (三洋化学工業社製商品名「サンワックス 131P」) 400 部をニーダーで混練後、押出機でペレット化し、マスターバッチを得た。このマスターバッチ 4 部を高密度ポリエチレン (三井石油化学工業社製商品名「ハイゼックス 2208」) 100 部と混合し、押出成形によって樹脂成形物を得た。この樹脂成形物は通常の光 (蛍光灯) 下では、無色であるが、紫外線ランプにより照射すると鮮やかな赤色の発光色を呈した。日本分光社製蛍光光度計 FP-770 を用いて、この樹脂成

形物の発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光蛍光波長は 620 nm、励起極大波長は 310 nm であった。また、本樹脂成形物をサンシャインウエザーメーターにて、水噴射をせず 100 時間露光後の蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

【0034】実施例 6

化合物 (c) 4 部を、メチルメタクリレート 110 部に溶解し、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用いキャスト重合して樹脂板を制作した。この樹脂フ

の蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

【0035】

【発明の効果】本発明の蛍光材料は有機溶剤に可溶で、かつ優れた耐熱性、耐光性を有し、通常の光下では無色であるが、紫外線を照射すると赤色の発光をするため極めて価値のある化合物である。この発光材料を使用した印刷物、フィルム等は、通常光下では色を認識できないので、下地と識別しにくい記録を行うことが可能であり、紫外光照射により赤色の発光を生じるので特殊な発光性記録物として受光素子で読みとるシステムに使用できる隠し文字、セキュリティーに関する印刷等に利用できる。